

文章编号: 1000-7032(2018)06-0838-06

# 氢退火的 BZO 前电极对非晶硅薄膜太阳能电池性能的影响

唐 鹿<sup>1</sup>, 薛 飞<sup>1</sup>, 郭 鹏<sup>1</sup>, 罗 哲<sup>1</sup>, 李 旺<sup>1\*</sup>, 李晓敏<sup>2\*</sup>, 刘石勇<sup>3</sup>

(1. 江西科技学院 协同创新中心, 江西 南昌 330098

2. 南昌大学 光伏研究院, 江西 南昌 330031; 3. 浙江正泰太阳能科技有限公司, 浙江 杭州 310053)

**摘要:** 采用低压化学气相沉积方法在玻璃衬底上制备了 B 掺杂的 ZnO(BZO) 薄膜, 通过氢退火对 BZO 进行处理, 然后作为前电极进行了非晶硅薄膜太阳能电池的制备及性能研究。结果表明: 在氢气气氛下退火后, BZO 薄膜的载流子浓度基本无变化, 但 Hall 迁移率显著提高, 这使得 BZO 薄膜的导电能力提高; 当采用厚度较小、透光率较高的 BZO 薄膜进行氢退火后作为前电极结构时, 非晶硅薄膜太阳能电池的短路电流密度提高 0.3 ~ 0.4 mA/cm<sup>2</sup>, 电池的转化效率提高 0.2%。实验结果可为通过优化前电极结构来提高非晶硅薄膜太阳能电池转化效率提供一种简易的方法。

**关键词:** BZO 薄膜; 前电极; 透光率; 非晶硅薄膜太阳能电池; 转化效率

中图分类号: TN304 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20183906.0838

## Effect of H Annealed BZO as Front Contact on Properties of Thin Films Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells

TANG Lu<sup>1</sup>, XUE Fei<sup>1</sup>, GUO Peng<sup>1</sup>, LUO Zhe<sup>1</sup>, LI Wang<sup>1\*</sup>, LI Xiao-min<sup>2\*</sup>, LIU Shi-yong<sup>3</sup>(1. *The Center of Collaboration and Innovation, Jiangxi University of Technology, Nanchang 330098, China;*2. *Institute of Photovoltaics, Nanchang University. Nanchang 330031, China;*3. *Chint Solar (Zhejiang) Co. Ltd., Hangzhou 310053, China)*\* *Corresponding Authors, E-mail: kefanliwang@126.com; lixiaomin@ncu.edu.cn*

**Abstract:** B doped ZnO(BZO) films were prepared on glass substrate by low pressure chemical vapor deposition(LPCVD) method. BZO films were annealed in hydrogen atmosphere and then were used as front contact structure for fabrication of amorphous silicon thin film solar cells. The results show that the carrier concentration of BZO films has no change after annealing in the hydrogen atmosphere, but the carrier mobility dramatically increases, which lead to great enhancement of electrical conductivity of BZO films. When a thinner BZO film with higher transmittance workes as the front contact structure, the light-generated current density increases by 0.3 - 0.4 mA/cm<sup>2</sup> and the conversion efficiency of amorphous silicon thin film solar cells is improved by 0.2%. The results in this paper can provide a method for further improving the conversion efficiency of amorphous silicon thin film solar cells by optimizing optical and electrical properties of front contact of BZO thin films.

**Key words:** BZO thin film; front contact; transmittance; amorphous silicon thin film solar cells; conversion efficiency

收稿日期: 2017-10-10; 修订日期: 2017-11-27

基金项目: 江西科技学院科研启动费项目([2015]66号); 江西科技学院自然科学基金(16ZRYB10); 国家自然科学基金(21571095)资助项目

Supported by Scientific Research Foundation([2015]66); Natural Science Research Program of Jiangxi University of Technology (16ZRYB10); National Natural Science Foundation of China(21571905)

## 1 引言

低压化学气相沉积(LPCVD)法制备的B掺杂的ZnO薄膜(BZO)具有自生长的绒面结构,具有优异的陷光性能,近年来得到了广泛的研究并成功用于薄膜太阳能电池的前电极结构<sup>[1-2]</sup>。作为前电极结构,BZO薄膜的导电性能和透光性是影响薄膜太阳能电池的关键因素。在BZO薄膜的制备研究中,Fay小组<sup>[1,3-4]</sup>系统地研究了衬底温度和B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>掺杂等工艺参数与微观结构和光电性能的关系,并将具有高陷光作用的BZO薄膜应用于硅基薄膜太阳能电池,有效地提高了薄膜太阳能电池的转化效率。Nicolay等<sup>[5]</sup>研究了水汽与二乙基锌的比率对BZO薄膜性能的影响,通过LPCVD法成功获得了透过性高、方阻可控的ZnO薄膜。现有的研究表明,提高B掺杂等级可以明显提高BZO薄膜的导电能力,但同时又会造成光在长波区的强烈吸收<sup>[1,3-4]</sup>;通过提高薄膜的厚度也可以提高导电能力,但透光性也会随之整体降低<sup>[1,5-6]</sup>。因此,从优化BZO薄膜性能角度来看,导电性能和透光性的优化很难兼得,这也在一定程度上限制了BZO光电综合性能进一步提高。

现有的研究表明<sup>[7-11]</sup>,通过对ZnO薄膜进行退火处理,将会改变ZnO薄膜的载流子浓度或者Hall迁移率,从而在一定程度上可以优化ZnO薄膜的性能。我们之前的研究发现,BZO薄膜在氢气气氛下退火后,透光率基本保持不变,但导电能力会得到显著提高<sup>[11]</sup>,这就预示着通过氢退火工艺可以提高BZO薄膜的电学和光学综合性能。一种方法是降低B掺杂量来增加长波区的透光率,然后通过氢退火工艺来提高导电能力;另一种方法是减小BZO薄膜的厚度来增加整个波段区的透光率,然后再通过氢退火工艺来增加导电能力。显然,后者更具优势,因为减小BZO薄膜的厚度,不仅可以减少原材料的用量,同时还可以减小BZO薄膜的生长时间从而提高生产效率,这将大大有利于薄膜太阳能电池前电极生产成本的降低;另外,由于厚度减小使得透光性增加,这也将直接提高光生电流,从而提高太阳能电池的转化效率。

本论文将在之前研究基础上,系统地研究氢气气氛下不同退火温度对于BZO薄膜电学性能和光学性能的影响,并同时采用厚度较小的BZO

薄膜作为非晶硅薄膜电池的前电极结构,研究氢退火优化后的BZO前电极对于硅薄膜太阳能电池性能的影响。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

样品的制备主要在正泰太阳能科技有限公司薄膜电池中试线完成。前电极BZO薄膜采用LPCVD沉积设备(TCO-1200, Oerlikon)制备:以0.7 mm的玻璃作为衬底,采用硼烷(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)为掺杂剂(采用H<sub>2</sub>稀释到2%体积分数),二乙基锌(DEZ)和水(H<sub>2</sub>O)为反应气体进行BZO薄膜的沉积,其中各气体的流量分别为60,450,550 cm<sup>3</sup>/min,沉积温度为175 °C,压力为45 Pa,沉积时间分别为700 s和830 s,使得BZO薄膜的厚度约为1 580 nm和1 800 nm左右,以作为对比实验组(记为1#和2#系列);然后在氢气气氛下对BZO薄膜进行退火处理,处理温度为150~240 °C,退火时间为20 min。之后在两种厚度(1 580 nm和1 800 nm)退火后和未退火的BZO薄膜上进行非晶硅薄膜电池的制备,电池结构如图1所示,制备流程为:前电极→P1激光划线→清洗→pin非晶硅沉积→P2激光划线→背电极沉积→P3激光划线→引出电极,其中P1采用355 nm的紫外激光,P2和P3采用532 nm的激光,每个电池单元的宽度为8 mm,长度为80 mm,实验制备的薄膜电池组件共由10个电池单元组成。

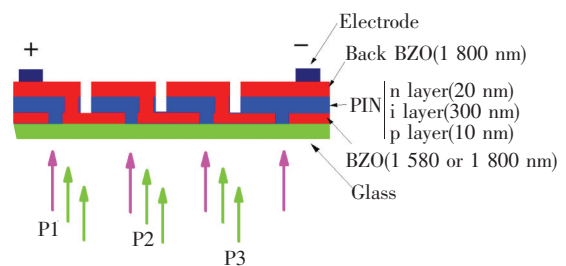


图1 BZO作为前电极的非晶硅薄膜太阳能电池结构图  
Fig. 1 Schematic diagram of a-Si:H solar cell using BZO as front contact

### 2.2 性能检测

分别采用XRD检测仪(Bruker D8 Focus)和SEM(SU70)分析测试BZO薄膜的物相结构和微观形貌;采用XY-Table测试仪(Oerlikon)测试BZO薄膜的厚度和方阻;利用Model EM4-HVA Electroment(Lake Shore inc)测试载流子浓度和

Hall 迁移率;采用分光光度计(Perkin-Elmer 750)测试 BZO 薄膜的透过率和雾度;采用太阳能模拟测试仪(Oerlikon)测试薄膜太阳能电池的电学性能;采用 PV Measurement 测试薄膜电池的量子效率。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 BZO 薄膜的物相结构和微观形貌

图 2 为厚度为 1 580 nm(1#)的 BZO 薄膜及 210 °C 下氢退火后的 XRD 图谱。从图 2 可知,退火前与退火后 BZO 薄膜所对应的 XRD 图谱基本相同,这与文献[5,11]所制备 ZnO 薄膜的物相结构相一致,说明实验通过 LPCVD 法制备了单一相的 ZnO 薄膜。退火后 BZO 薄膜的 XRD 图谱基本无变化,说明在该温度下退火不会影响 BZO 的物相结构。

图 3 为厚度为 1 580 nm 和 1 800 nm 的 BZO 薄膜及 210 °C 退火后的 SEM 照片。从图 3 可以

看出,两种厚度的 BZO 薄膜表面均呈现出类金字塔形状的绒面结构,这种结构具有较强的陷光作用,从而有利于对光的吸收;氢气氛下退火后,两种厚度的样品所对应的表面形貌无明显变化,说明该温度下退火后将不会影响 BZO 薄膜自身原有的陷光效果。

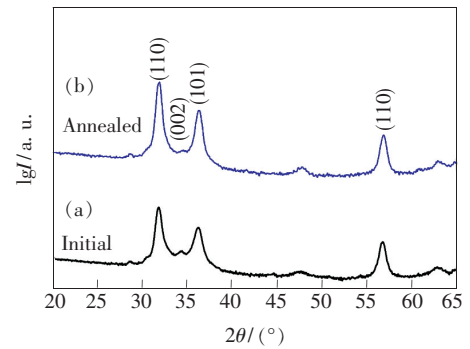


图 2 BZO 薄膜的 XRD 图谱。(a)1 580 nm;(b)1 580 nm,退火后。

Fig.2 XRD patterns of BZO films. (a)1 580 nm, initial. (b)1 580 nm, annealed.

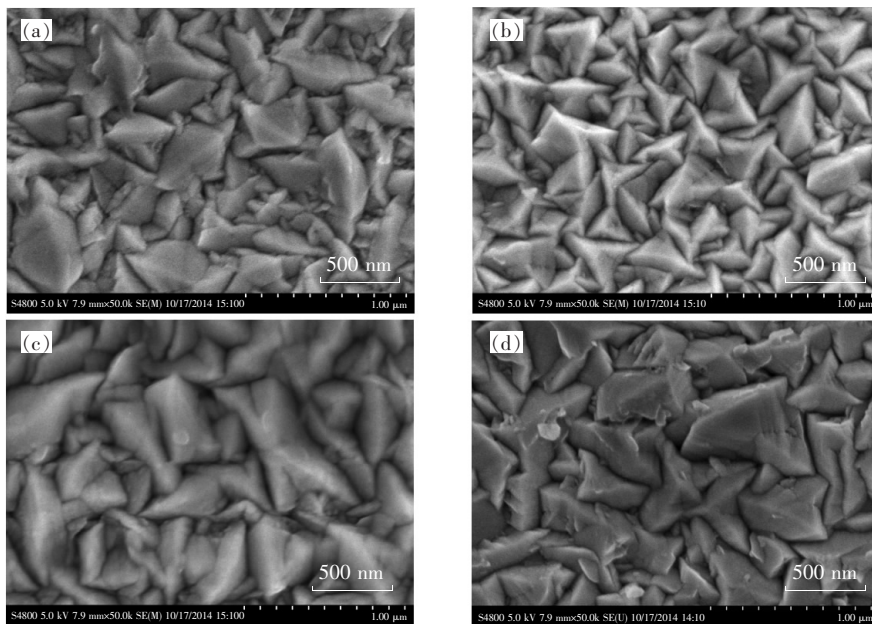


图 3 BZO 薄膜的 SEM 照片。(a)1 580 nm;(b)1 580 nm,退火后;(c)1 800 nm;(d)1 800 nm,退火后。

Fig.3 SEM images of BZO films. (a)1 580 nm, initial. (b)1 580 nm, annealed. (c)1 800 nm, initial. (d)1 800 nm, annealed.

#### 3.2 BZO 薄膜的导电性能

图 4 为 BZO 薄膜及不同温度下氢退火后的方阻变化结果。从图 4 可以看出,随着退火温度的升高,1#系列样品的方阻随之减小,特别是当退火温度达到 180 °C 时,方阻值由最初的 20.7 Ω/□ 迅速降低到 14.2 Ω/□ 左右;对于 2#系列样品,也

表现出相应的变化趋势。可见,氢气氛退火可以提高 BZO 薄膜的导电能力,这与之前研究的结果相一致<sup>[11]</sup>。研究认为,H 对于半导体薄膜材料的晶体缺陷具有很好的钝化作用<sup>[12-13]</sup>。LPCVD 法制备的 BZO 薄膜在晶粒和晶界处存在大量的缺陷,当在氢气氛下退火时,可通过 H 的钝化

作用而减小 BZO 薄膜晶界及晶粒的缺陷, 从而提高了 BZO 薄膜的导电率。

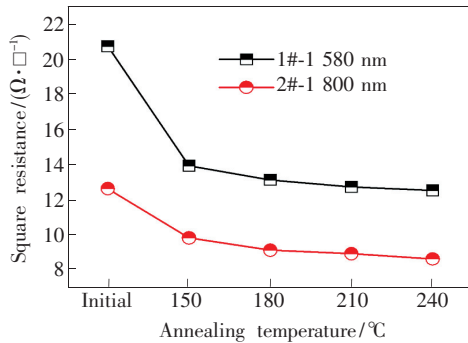


图4 不同退火温度下 BZO 薄膜方阻的变化

Fig. 4 Variation of sheet resistance of the BZO films with the annealing temperature

为进一步研究退火后 BZO 薄膜导电性能变化的原因, 测试了 1# 系列样品的 Hall 迁移率和载流子浓度, 结果如图 5 所示。从图 5 可知, 随着退火温度的升高, 样品的 Hall 迁移率随之升高, 而载流子浓度基本无变化, 而这个结果也正是我们所期望的, 因为载流子浓度保持不变, 也预示着不会增大光在长波段的吸收, 从而不会造成透光率的损失, 即氢退火后 BZO 薄膜导电能力得到提高的同时, 不会造成透光率的降低, 这也将下面光学性能的结果得到验证。

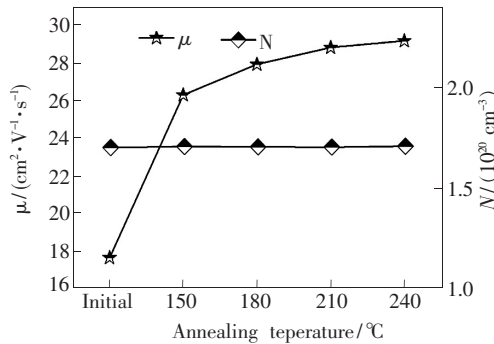


图5 BZO 薄膜及氢退火后的 Hall 迁移率及载流子浓度变化

Fig. 5 Hall test results of initial and annealed BZO films with the annealing temperature

### 3.3 BZO 薄膜的光学性能

图 6 为厚度为 1 580 nm (1#) 和 1 800 nm (2#) 的 BZO 薄膜及在 210 °C 氢退火后的透光率曲线和雾度曲线。从图 6 可以明显看出, 两种厚度的 BZO 薄膜退火后的透光率曲线分别与退火前的透光曲线基本重合, 说明氢退火对 BZO 薄膜

的透光率基本无影响, 这与退火前后载流子浓度无变化正好相对应; 同时, 雾度曲线退火后也基本无变化。由此说明, 氢退火不会改变 BZO 薄膜原有的光学性能。

透光率是太阳能电池前电极结构的一个重要参数, 一般与薄膜的厚度有直接关系: 厚度越小, 对光的吸收就越小, 因此透光率一般就越高。图 6 中另外值得关注的是: 厚度较小的 1# 系列的 BZO 薄膜的透光率在测试波长范围内明显高出 2# 系列样品; 另外, 从图 4 可知, 1# 样品退火后的方阻与 2# 样品初始的方阻基本相同。以上结果说明, 氢退火后的 1# 样品在具有相同导电能力的前提下, 具有比 2# 样品更高的透光率, 而透光率的提高, 将有利于提高薄膜太阳能电池的光生电流, 从而提高电池的转化效率, 下面将通过电池性能进行验证说明。

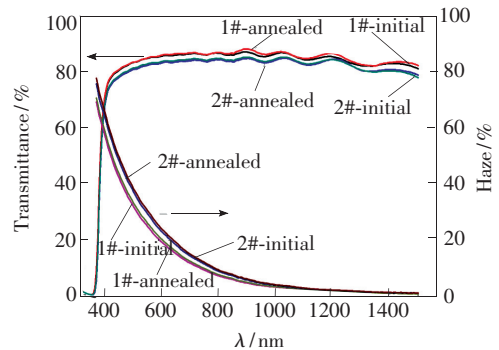


图6 BZO 薄膜及氢退火后样品的透光率和雾度曲线  
Fig. 6 Total transmittance and haze value of initial and annealed BZO films

### 3.4 非晶硅薄膜电池的性能

以厚度为 1 580 nm (1#) 和 1 800 nm (2#) 未退火和在 210 °C 氢退火的 BZO 薄膜为前电极结

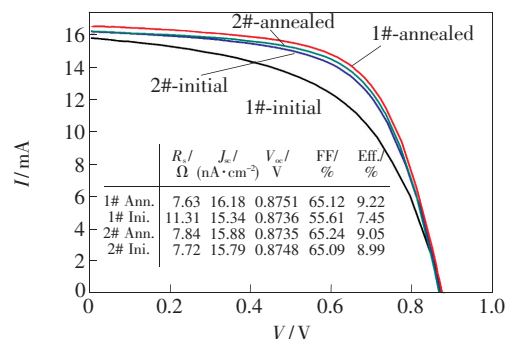


图7 BZO 作为前电极的非晶硅薄膜太阳能电池的 I-V 曲线

Fig. 7 I-V curves of a-Si solar cells on initial and annealed BZO films

构,制备了单结的 pin 非晶硅薄膜太阳能电池,其电性能结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,退火后的 1#-Ann. 样品的短路电流最高,达到  $16.18 \text{ mA/cm}^2$ ,电池的初始转化效率也最高,达到  $9.22\%$ ;而对于未退火的 1#-Ini. 样品,短路电流和填充因子最低,这主要是由于未退火的 BZO 薄膜方阻过大(约  $20.7 \Omega/\square$ ),而使得电池的串联电阻增大,并直接造成了填充因子的降低。可见,前电极的导电能力对于电池转化效率极为重要。而在导电能力相近的情况下,退火后的 1#-Ann. 电池样品的初始转化效率比 2#样品高出约  $0.2\%$

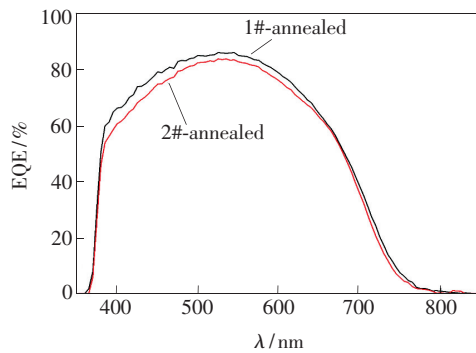


图 8 不同厚度退火后的 BZO 作为前电极的非晶硅薄膜太阳能电池的 EQE 结果

Fig. 8 External spectral responses of a-Si solar cells on annealed BZO films with different thickness

左右,主要表现为短路电流提高  $0.3 \sim 0.4 \text{ mA/cm}^2$ ,这应该主要是因为 1#-Ann. 样品的前电极结构具有相对较高的透光率而直接增大了薄膜电池的光生电流,从而相应地提高了薄膜电池的外量子效率,这可以从图 8 中量子效率的结果得到验证。从图 8 可知,1#-Ann. 电池所对应的外量子效率比 2#-Ann. 样品在测试波宽范围内均相对较高,这与图 6 中光学透过率和图 7 中薄膜电池的性能正好对应。

## 4 结 论

采用 LPCVD 法制备了 B 掺杂的 ZnO 薄膜,研究了氢气气氛下不同温度退火对 BZO 薄膜导电能力和透光率的影响,并以退火后的 BZO 作为前电极,进行了非晶硅薄膜太阳能电池的制备及性能研究。结果表明,随退火温度的升高,BZO 薄膜的载流子浓度基本不变,但 Hall 迁移率显著提高,从而使得 BZO 薄膜在透光率基本不变的前提下,导电能力得到显著提升。当采用厚度较小透光率较高的 BZO 薄膜进行氢退火后作为前电极结构时,单结非晶硅薄膜太阳能电池的短路电流密度达到  $16.18 \text{ mA/cm}^2$ ,初始转化效率达到  $9.22\%$ ,这可以为进一步提高薄膜太阳能电池转化效率提供一种简而有效的方法。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] FAÏ S, STEINHAUSER J, NICOLAY S, *et al.*. Polycrystalline ZnO: B grown by LPCVD as TCO for thin film silicon solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(11):2961-2966.
- [ 2 ] MÜLLER J, RECH B, SPRINGER J, *et al.*. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells [J]. *Solar Energy*, 2004, 77(6):917-930.
- [ 3 ] FAÏ S, FEITKNECHT L, SCHLUCHTER R, *et al.*. Rough ZnO layers by LP-CVD process and their effect in improving performances of amorphous and microcrystalline silicon solar cells [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2006, 90(18-19):2960-2967.
- [ 4 ] STEINHAUSER J, FAÏ S, OLIVEIRA N, *et al.*. Transition between grain boundary and intragrain scattering transport mechanisms in boron-doped zinc oxide thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(14):142107-1-3.
- [ 5 ] NICOLAYN S, BENKHAIRA M, DING L. Control of CVD-deposited ZnO films properties through water/DEZ ratio: decoupling of electrode morphology and electrical characteristics [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2012, 105(19):46-52.
- [ 6 ] HUANG Q, WANG Y F, WANG S, *et al.*. Transparent conductive ZnO: B films deposited by magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(18):5960-5964.
- [ 7 ] 石素君,朱德亮,吕有明,等. 氩气退火对氢掺杂 AZO 薄膜电学性能的影响 [J]. *发光学报*, 2012, 33(7):742-746.
- SHI S J, ZHU D L, LU Y M, *et al.*. Effects of post-annealing in Ar atmosphere on the electrical properties of HAZO films

- [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(7):742-746. (in Chinese)
- [8] 张侠, 刘渝珍, 康朝阳, 等. 退火温度及退火气氛对 ZnO 薄膜的结构及发光性能的影响 [J]. *发光学报*, 2010, 31(5):613-618.  
ZHANG X, LIU Y Z, KANG C Y, *et al.*. Effects of annealing atmosphere and temperature on the structure and photoluminescence of ZnO films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2010, 31(5):613-618. (in Chinese)
- [9] LIU W W, YAO B, LI Y F, *et al.*. Structure, luminescence and electrical properties of ZnO thin films annealed in H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O ambient: a comparative study [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(14):3923-3928.
- [10] YAMADA Y, KADOWAKI K, KIKUCHI H, *et al.*. Positional variation and annealing effect in magnetron sputtered Ga-doped ZnO films [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 609(6):25-29.
- [11] 李旺, 唐鹿, 杜江萍, 等. 氢退火对 LPCVD 生长的 ZnO 薄膜光学和电学性能的影响 [J]. *发光学报*, 2016, 37(12):1496-1501.  
LI W, TANG L, DU J P, *et al.*. Effect of hydrogen annealing on the optical and electrical properties of ZnO thin films grown by LPCVD [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(12):1496-1501. (in Chinese)
- [12] MCANN M, WEBER K, BLAKERS A, *et al.*. Surface passivation by rehydrogenation of silicon-nitride-coated silicon wafers [J]. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2005, 13(9):195-200.
- [13] SCHULTE J, HARBAUER K, ELLMER K. Toward efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells prepared by reactive magnetron co-sputtering from metallic targets in an Ar:H<sub>2</sub>Se atmosphere [J]. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2015, 23(12):1793-1805.



唐鹿(1987-),女,江西抚州人,博士,2015年于南昌大学获得博士学位,主要从事发光材料和太阳能电池材料的研究。

E-mail: dwcatl@163.com



李晓敏(1980-),女,河北定州人,博士后,硕士生导师,2013年于南昌大学获得博士学位,2016年博士后出站,主要从事太阳能材料与器件、高性能锂离子电池材料、新型聚酰亚胺及其复合材料等新材料研发与应用的研究。

E-mail: lixiaomin@ncu.edu.cn



李旺(1984-),男,河北秦皇岛人,博士后,高级工程师,2013年于南昌大学获得博士学位,2015年博士后出站,主要从事太阳能电池材料与器件、陶瓷材料及增材制造方面的研究。

E-mail: kefanliwang@126.com